

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ **2 443 748** ⁽¹³⁾ C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК

[C09K 11/58 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)[C09K 11/59 \(2006.01\)](#)[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.09.2015)

(21)(22) Заявка: [2010137364/05](#), 07.09.2010(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.09.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.09.2010

(45) Опубликовано: [27.02.2012](#) Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: R.KIBAR et al, Effect of thermal treatment on linear optical properties of Cu nanoclusters, Phisica B, 2009, v.404, p.p.1056-110. RU 2319063 C2, 10.03.2008. RU 2319971 C2, 20.03.2008. BY 7700 C1, 28.02.2006. EP 1304774 B1, 03.05.2006. ГАНЕЕВ Р.А. и др. Нелинейное поглощение силикатных стекол, допированных наночастицами меди, в видимом диапазоне

спектра, Квантовая электроника, 2003, т.33, №12, с.1081-1084. ЗАЦЕПИН Д.А. и др. Рентгеновская эмиссионная и фотолюминесцентная спектрография наноструктурированного диоксида кремния с имплантированными ионами меди, Физика твердого тела, 2008, т.50, вып.12, с.2225-2229. BINITA GHOSH et al, Linear and nonlinear optical absorption in copper nanocluster-glass composites, Mat. Lett., 2007, v.61, p.p.4512-4515.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УРФУ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семенович (RU),
Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Гаврилов Николай Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

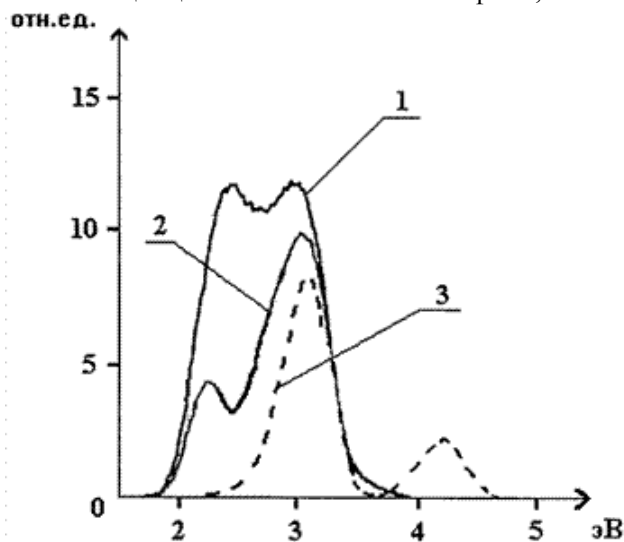
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНОГО ЛЮМИНОФОРА В ВИДЕ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ВКЛЮЧАЮЩЕГО НАНОКЛАСТЕРЫ МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при создании светоизлучающих и светосигнальных устройств, например плазменных дисплейных панелей, световых

матричных индикаторов, светофоров. Ионы меди имплантируют в кварцевое стекло при дозе облучения $5 \cdot 10^{15} \div 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией ионов $35 \div 45 \text{ кэВ}$. Затем люминофор термообработывают в воздушной атмосфере при температуре $750 \div 900^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 2 \text{ ч}$, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны $240 \div 260 \text{ нм}$. В качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона могут быть использованы ртутная лампа сверхвысокого давления, дейтериевая лампа низкого давления или эксимерный KrF лазер. На кривой 1 изображен спектр люминесценции люминофора, обработанного с использованием эксимерного KrF лазера, на кривой 2 - с использованием дейтериевой лампы низкого давления, на кривой 3 - термообработанного люминофора без обработки излучением ультрафиолетового диапазона. Увеличивается интенсивность люминесценции и обеспечивается возможность управления спектром люминесценции. 3 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 6 пр.



Фиг.1

Изобретение относится к способам создания нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла SiO_2 , включающего нанокластеры меди Cu^+ , который может быть использован при создании светоизлучающих и светосигнальных устройств, например плазменных дисплейных панелей, световых матричных индикаторов, светофоров.

Известен способ получения нанокompозитного материала в виде кварцевого стекла (аморфного диоксида кремния), включающего нанокластеры меди, основанный на ионной имплантации ионов меди Cu^+ в кварцевое стекло при давлении 10^{-5} Торр, дозе облучения $8 \cdot 10^{16} \text{ ион} \cdot \text{см}^{-2}$, энергии ионов $E=50 \text{ кэВ}$ и плотности тока пучка 10 мкА/см^2 [Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Усианов Т. Квантовая электроника, 33, №12, 2003, стр.1081-1084]. Средний размер частиц полученного данным способом материала находится в пределах $3,5 \div 4,5 \text{ нм}$. Глубина залегания металлических частиц - до 60 нм .

Имплантация ионов меди в кварцевое стекло вызывает образование в полученном материале специфических излучательных радиационных дефектов (кислородно-дефектных ODC-центров), нестабильных во времени. Так как спектр люминесценции люминофора определяется суперпозицией спектра излучательных центров кластеров меди и спектра нестабильных во времени излучательных кислородно-дефектных радиационных центров, то это приводит к нестабильности цветового тона и интенсивности люминесценции во времени (эффект старения) при использовании полученного материала в качестве люминофора.

Известен также способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, а также компактированных нанопорошков оксида кремния, включающих нанокластеры меди, основанный на ионной имплантации ионов меди в кварцевое стекло или в нанокompакт оксида кремния при дозах облучения 10^{15} , 10^{16} и $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в импульсном режиме с помощью ионного источника, обеспечивающего энергию ионов $E=30 \text{ кэВ}$, время импульса 400 мкс , плотность тока пучка $2 \div 7 \text{ мА/см}^2$ при температуре на поверхности кварцевого стекла не более 400 К с последующей термообработкой при температуре 1000°C в течение 1 часа [Д.А.Зацепин, В.С.Кортов, Э.З.Курмаев и др. Физика твердого тела. 2008, т.50, в.12, стр.2225-2229].

Недостатком этого способа также является образование в полученном материале кислородно-дефектных ODC-центров, обладающих свойством нестабильности во времени, что приводит к изменению цветового тона и интенсивности люминесценции.

Известным является способ получения способного к люминесценции нанокompозитного материала в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди, основанный на ионной имплантации ионов меди в кварцевое стекло (легировании кварцевого стекла ионами меди) при флюенсе 3×10^{16} ион/см² в импульсном режиме при энергии ионов $E=100$ и 200 кэВ (соответственно 92 и 133 мкДж), с последующей термообработкой при температуре 300°C в течение 1 часа в аргоновой атмосфере [B.Ghosh, P.Chacrabarty, S.Mohapatra et al., Materials Letters, 2007, v.61, p.p.4512-4515]. Использована высокоточная изотопная установка фирмы Данфизик (Danfysik). При осуществлении способа с указанными энергиями импульса в кварцевом стекле формируются медные (металлические) кластеры со средними радиусами $2,3,5$ нм. Глубина внедренного слоя кластеров составляет 70 нм.

Имплантация ионов меди при используемых в способе значениях энергии ионов вызывает образование в полученном материале повышенной концентрации ODC-центров, обладающих свойством нестабильности во времени. Это приводит к повышенной нестабильности во времени цветового тона и интенсивности люминесценции полученного люминофора.

Наиболее близким к предложенному является способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди, основанный на ионной имплантации ионов меди Cu^+ в кварцевое стекло при дозе облучения от 6×10^{15} до 8×10^{16} ион·см⁻², энергии ионов $E=50$ кэВ при плотности тока пучка 10 мкА/см² с последующей термообработкой в воздушной атмосфере при температуре, устанавливаемой в пределах до 1200°C [Kibar R., Cetin A., Can N., Physica B, 404, 2009, p.105-110]. Размеры образующихся кластеров меди находятся в пределах $2-4$ нм.

Образующиеся в люминофоре при реализации данного способа излучательные кислородно-дефектные ODC-центры, обладающие свойством нестабильности во времени, вызывают эффект старения полученного люминофора - приводят к изменению во времени цветового тона люминесценции. Полученный люминофор также обладает пониженной интенсивностью люминесценции. Кроме того, способ не обеспечивает возможности управления цветовым тоном люминесценции при изготовлении люминофора вследствие преобладающего влияния на цветовой тон излучения имеющихся ODC-центров, количество которых не регулируется параметрами способа.

Задачей изобретения является создание способа получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди, обеспечивающего повышение стабильности спектра люминесценции в течение эксплуатации, увеличение интенсивности люминесценции и обеспечение возможности управления спектром люминесценции при изготовлении люминофора.

Для решения поставленной задачи предложен способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди, основанный на имплантации ионов меди в кварцевое стекло при дозе облучения 5×10^{15} – 2×10^{17} см⁻² с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что имплантацию ионов меди производят с энергией ионов в диапазоне 35 – 45 кэВ, термообработку ведут при температуре 750 – 900°C в течение 1 – 2 час, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны 240 – 260 нм.

Способ отличается также тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют ртутную лампу сверхвысокого давления мощностью 100 – 200 Вт со световой отдачей 30 – 40 лм/Вт, а обработку этим излучением ведут в течение 2 – $2,5$ час.

Способ отличается и тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют дейтериевую лампу низкого давления мощностью 400 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение $1,5$ – 2 час.

Наконец, способ отличается тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют эксимерный KrF лазер с длиной волны 248 нм и мощностью 300 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение $0,5$ – $1,0$ час.

Техническим результатом предложенного способа является повышение стабильности спектра люминесценции в течение времени эксплуатации, увеличение

интенсивности люминесценции и обеспечение возможности управления спектром люминесценции при изготовлении люминофора.

Причиной повышения стабильности цветового тона получаемого люминофора во времени и повышения интенсивности люминесценции является то, что при воздействии на люминофор ультрафиолетового излучения (дейтериевой, ртутной лампы или эксимерного лазера) возникшие на предыдущих этапах способа неустойчивые радиационные дефекты типа ODC-центров, обычно излучающие в диапазоне длин волн 269ч477 нм (2,6ч4,6 эВ), превращаются в устойчивые нелюминесцирующие E' - центры. Последние также способствуют увеличению интенсивности люминесценции за счет безызлучательной передачи энергии возбуждения люминесцирующим нанокластерам меди.

Кроме того, при осуществлении способа изменением значения температуры можно задавать возникающее в люминофоре соотношение между двумя разноразмерными модификациями медных кластеров. Дело в том, что в полученном люминофоре спектр излучения определяется только медными кластерами различных наноразмеров (так как устранено влияние на спектр излучения имевшихся в прототипе ODC-центров). Медные нанокластеры меньших размеров излучают в низкоэнергетичной части спектра (менее 2,8 эВ), нанокластеры больших размеров - в высокоэнергетичной (равно и более 2,8 эВ). Задавая при изготовлении материала температуру термообработки в предложенных пределах, можно создавать люминофор с требуемым спектром свечения, с тем или другим цветовым тоном люминесценции (желтым, синим, светлозеленым).

В качестве источников ультрафиолетового излучения в диапазоне 240ч260 нм могут быть использованы, например, дейтериевая, ртутная лампы или эксимерный лазер, а также другие источники, что обеспечивает вышеуказанный технический результат.

На фигуре 1 изображены спектры люминесценции в координатах: по оси ординат - интенсивность излучения в относительных единицах (отн.ед.), по оси абсцисс - энергия излучения (Е, эВ). Здесь кривая 1 показывает спектр люминесценции светлозеленого свечения, кривая 2 - синего свечения, пунктирная кривая 3 - спектр излучения ODC-центров, имевшихся в материале, полученном по способу-прототипу.

В нижеприведенной таблице (колонки АчЕ) описаны примеры (1ч3) осуществления предложенного способа получения нанокластерного люминофора в виде кварцевого стекла SiO₂, включающего имплантированные в стекло нанокластеры меди, и примеры (4÷6) осуществления способов, существенные признаки которых не соответствуют предложенному способу. В колонках Ж и З таблицы приведены результаты использования полученного люминофора.

Размеры нанокластеров меди в полученных предложенным способом материалах находятся в пределах от 5 до 10 нм.

№ примера способа	Доза облучения и плотность тока (см ² , мА/см ²)	Энергия ионов (кэВ)	Температура и время термообработки (°С, час)	Тип источника ультрафиолетового излучения	Длина волны ультрафиолетового излучения (нм)	Цветовой тон	Максимальная интенсивность излучения (отн.ед.)
А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
1	10 ¹⁶ , 3	40	820, 2	ртутная лампа	250	желтый	9
2	10 ¹⁶ , 4	35	750, 1,5	KrF лазер	248	светло-зеленый	12
3	10 ¹⁶ , 3	45	900, 1	дейтериевая лампа	240-260	синий	10
4	10 ¹⁶ , 4	25	650, 2	-	-	фиолетовый	8
5	10 ¹⁶ , 3	35	750, 1,5	дейтериевая лампа	220-230	фиолетовый	7
6	10 ¹⁶ , 3	35	900, 1,5	дейтериевая лампа	270-280	фиолетовый	8

Имплантация ионов меди Cu⁺ в кварцевое стекло осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме (400 мкс, 25 Гц), при выбранных значениях дозы облучения, плотности тока и энергии ионов. После имплантации полученные образцы материала подвергались термообработке в электрической муфельной печи, в воздушной атмосфере (отжиг), при указанных значениях температуры и времени. Последующая обработка отожженных образцов люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с требуемой длиной волны осуществлялась тремя разными источниками: ртутной лампой сверхвысокого давления, дейтериевой лампой низкого давления и эксимерным KrF лазером при нижеуказанных параметрах.

Полученные образцы имели форму таблеток диаметром от 8 до 15 мм, толщиной от 0,2 до 1,2 мм.

Спектры фотолюминесценции полученных образцов материалов измерялись при температуре 80 К с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-71 в области от 1,5 до 5 эВ при облучении дейтериевой лампой ДДС-400 через монохроматор ДМР-4 с энергией возбуждения 4,4 эВ.

Ниже описаны пронумерованные согласно таблице примеры 1-3 осуществления предложенного способа получения нанокompозитного люминофора, пример 4 осуществления способа по прототипу и примеры 5-6 осуществления способов, существенные признаки которых не соответствуют предложенному способу в части длины волны ультрафиолетового излучения.

Пример 1

Имплантацию ионов меди Cu^+ в кварцевое стекло SiO_2 осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 3 мА/см^2 , энергии ионов 40 кэВ, затем ведут термообработку полученного материала в воздушной атмосфере при температуре 820°C в течение 2 часов, после чего осуществляют обработку люминофора в течение 2 часов излучением ультрафиолетового диапазона с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления типа ДРК-120 через монохроматор ДМР-4 с мощностью 150 Вт, световой отдачей 35 лм/Вт, при длине волны 250 нм.

Наблюдаемая при возбуждении дейтериевой лампой ДДС-400 люминесценция полученного люминофора имеет желтый цвет с интенсивностью 9 относительных единиц.

Пример 2

Имплантацию ионов меди осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 4 мА/см^2 , энергии ионов 35 кэВ, термообработку - при температуре 750°C в течение 1,5 часов в воздушной атмосфере. Обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона ведут в течение 1 часа с использованием эксимерного KrF лазера с длиной волны 248 нм и мощностью 300 Вт.

Люминесценция полученного люминофора имеет светлозеленый цвет с интенсивностью 12 относительных единиц. Спектр люминесценции люминофора, полученного в этом примере, показан на фигуре 1, кривая 1.

Пример 3

Имплантацию ионов меди осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 3 мА/см^2 , энергии ионов 45 кэВ, термообработку - при температуре 900°C в течение 1 часа, также в воздушной атмосфере. Обработку излучением ультрафиолетового диапазона ведут в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт с длиной волны в диапазоне 200ч600 нм, часть которого (240ч260 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор.

Люминофор излучает синий цвет с интенсивностью 10 относительных единиц. Спектр люминесценции люминофора, полученного в этом примере, показан на фигуре 1, кривая 2.

Пример 4

При осуществлении способа по прототипу имплантацию ионов меди Cu^+ в кварцевое стекло SiO_2 осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 4 мА/см^2 , энергии ионов 25 кэВ, после чего отжигают полученный материал в воздушной атмосфере при температуре 650°C в течение 2 часов.

Наблюдаемая при возбуждении такого люминофора люминесценция имеет фиолетовый цвет с интенсивностью 8 относительных единиц. Спектр излучения ODC-центров люминофора приведен на фигуре 1, кривая 3.

Пример 5

Имплантацию ионов меди осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 3 мА/см^2 , энергии ионов 35 кэВ, термообработку - при температуре 750°C в течение 1,5 часа в воздушной атмосфере. Обработку излучением ультрафиолетового диапазона ведут в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт с длиной волны в диапазоне 200ч600 нм, часть которого (220ч230 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор. Люминофор излучает фиолетовый цвет с интенсивностью 7 относительных единиц.

Пример 6

Имплантацию ионов меди осуществляют при дозе облучения 10^{16} см^{-2} , плотности тока 3 мА/см^2 , энергии ионов 35 кэВ, термообработку - в воздушной атмосфере при температуре 900°C в течение 1,5 часа. Обработку излучением ультрафиолетового

диапазона ведут в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт, часть диапазона излучения этой лампы (270÷280 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор. Люминофор излучает фиолетовый цвет с интенсивностью 8 относительных единиц.

Формула изобретения

1. Способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди, основанный на имплантации ионов меди в кварцевое стекло при дозе облучения $5 \cdot 10^{15} \div 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что имплантацию ионов меди ведут с энергией ионов в диапазоне 35÷45 кэВ, термообработку ведут при температуре 750÷900°C в течение 1÷2 ч, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны 240÷260 нм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют ртутную лампу сверхвысокого давления мощностью 100÷200 Вт со световой отдачей 30÷40 лм/Вт, а обработку этим излучением ведут в течение 2÷2,5 ч.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют дейтериевую лампу низкого давления мощностью 400 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение 1,5÷2 ч.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют эксимерный KrF лазер с длиной волны 248 нм и мощностью 300 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение 0,5÷1,0 ч.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **08.09.2012**

Дата публикации: [27.06.2013](#)